

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

①

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05184850 A**(43) Date of publication of application: **27.07.93**

(51) Int. Cl.

B01D 53/04
B01J 20/18
C01B 21/04(21) Application number: **04004956**(22) Date of filing: **14.01.92**(71) Applicant: **KOBE STEEL LTD**(72) Inventor: **HORII YUJI**
YAMASHITA TAKESHI**(54) NITROGEN CONCENTRATING METHOD****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain high-purity nitrogen at a low cost by using an A-type zeolite having specified contents of sodium and lithium as the exchangeable cations as the adsorbent used in the PSA method.

CONSTITUTION: The nitrogen in a gaseous mixture contg. oxygen and nitrogen such as air is concentrated by the pressure-swinging adsorption method. A dried

A-type zeolite contg. sodium and lithium as the exchangeable cations and with the ratio of the lithium ion to both ions controlled to 55-75mol% or preferably to 65-70mol% is used as the adsorbent. The difference in the adsorption rate between nitrogen and oxygen is remarkably increased in this zeolite, hence oxygen is preferentially adsorbed, and high-purity nitrogen is obtained at a low cost.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-184850

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

(51)IntCl ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/04	B	9042-4D		
B 0 1 J 20/18	D	7202-4G		
C 0 1 B 21/04	D	7305-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-4956

(22)出願日 平成4年(1992)1月14日

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72)発明者 堀井 雄二

兵庫県西宮市松園町10-14

(72)発明者 山下 岳史

神戸市西区美加多台1-4-1 西神神鋼
寮804

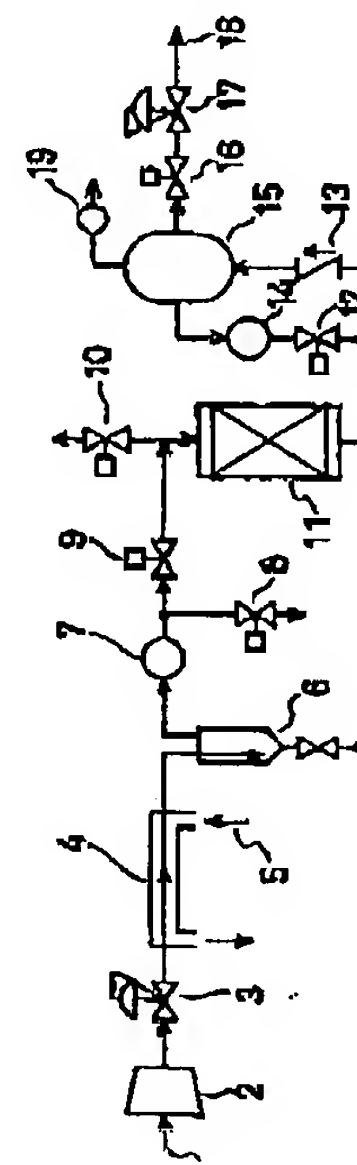
(74)代理人 弁理士 小谷 悦司 (外3名)

(54)【発明の名称】 窒素濃縮方法

(57)【要約】

【目的】 簡単なプロセスで、高純度窒素を安価に得る。

【構成】 吸着工程と再生工程とを繰り返すPSA法を利用した窒素濃縮方法。A型ゼオライトであって、交換性陽イオンとしてナトリウム及びリチウムを含み、かつ両イオンの合計量に対するリチウムイオンの存在比が55モル%以上75モル%以下である吸着剤を吸着塔11に充填することにより、上記吸着工程で酸素を優先的に吸着し、非吸着成分である窒素を濃縮状態で回収する。



(2)

特開平5-184850

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素及び酸素を含む混合ガスを、大気圧以上の吸着圧力で、かつ40℃以下の吸着温度で、酸素を優先的に吸着する吸着剤に流し、残りの濃縮窒素を製品ガスとして取り出す吸着工程と、上記製品ガス中の酸素濃度が許容値を上回る前に上記吸着工程を打切り、吸着塔内圧力を上記吸着圧力以下の圧力まで下げて、上記吸着塔から元のガスよりも酸素濃度の高いガスを脱着させ排気することにより上記吸着剤を再生する再生工程とを繰り返す窒素濃縮方法であって、上記吸着剤として、A型ゼオライトであって、交換性陽イオンとしてナトリウム及びリチウムを含み、かつ両イオンの合計量に対するリチウムイオンの存在比が55モル%以上75モル%以下であるものを用いることを特徴とする窒素濃縮方法。

【請求項2】 請求項1記載の窒素濃縮方法において、ナトリウムイオン及びリチウムイオンの合計量に対するリチウムイオンの存在比が65モル%以上70モル%以下のA型ゼオライトを用いることを特徴とする窒素濃縮方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、圧力スイング吸着方法（以下PSA法と称する。）を利用して、例えば空気等、酸素と窒素の双方を含む混合ガス中の窒素を濃縮して製品として取り出すための方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、PSA法を用いて空気中の窒素を濃縮する様々な方法が実用化されてきたが、その多くは、分子ふるい活性炭（以下、MSCと称する。）を用いるものである（例えば特公昭54-17595号公報、特公昭56-9442号公報参照）。このMSCは、酸素や窒素の分子径に近い4Å程度の細孔径をもつ活性炭であり、酸素の平衡吸着容量と窒素の平衡吸着容量とに差はないが、窒素よりも僅かに分子径の小さな酸素がより速く吸着剤粒子内に拡散・吸着される特性をもっている。

【0003】従って、このMSCをPSA法に用いる場合、その吸着工程を短時間で打ち切ることにより、MSCに酸素を優先的に吸着させることができ、その結果、非吸着ガスとして濃縮された窒素（及び、この窒素と同じ被吸着挙動をするアルゴン）の濃縮ガスを回収することができる。すなわち、このMSCを用いたPSA法において、吸着工程と、この吸着工程を短時間で打ち切って吸着塔内を減圧し、酸素濃度の高いガスを脱着させる再生工程とを繰り返すことにより、上記吸着工程において、濃縮された窒素を製品ガスとして取り出すことができる。また、上記活性炭は疎水性が強く、水分による妨害が弱いため、予備脱湿については、圧縮された原ガスを常温付近の水で冷却して該ガス中の水分を凝縮、除

去する程度で済む。

【0004】このようなMSCに対して、ゼオライトを用いる方法も、一部で実用化されている（例えば特公昭56-40624号公報参照）。この方法は、ゼオライト（例えば5A型合成ゼオライト）が通常は酸素よりも窒素を優先的に吸着する性質を利用したものであり、このゼオライトに一旦吸着させた窒素を減圧（略大気圧への減圧）工程で脱着させ、これを製品ガスとして回収するものである。ただし、単純に減圧するのみでは、吸着塔内に残存する酸素や、吸着剤内に強吸着されている酸素も脱着するために、純度が上がらないので、吸着が終了した時点で、製品ガスである高純度窒素の一部を還流させて塔内を洗浄し、比較的脱着し易い酸素を追い出してから、減圧して窒素を回収する方法がとられている。

【0005】また、このようなゼオライトを用いて、上記とは逆に窒素よりも酸素を優先的に吸着させ、非吸着側から濃縮窒素を取り出す方法も検討されている。この方法は、酸素や窒素よりも僅かに大きな細孔を有するNaA型（例えば4A型）を用いることにより、MSCを用いた場合と同様に、やや分子径が大きい窒素が拡散阻害を受けることを利用し、吸着工程を短時間で打ち切ることにより、平衡論的關係とは逆に、ゼオライトに酸素を優先的に吸着させるようにしたものである。

【0006】このようなNaA型ゼオライトの性質は、以前から知られていたが（例えば特公昭38-25969号公報参照）、MSCに比べて分離性が悪いと、実用化に至っていない。その原因は、NaA型ゼオライトの細孔径が大きすぎることにある。そこで近年は、A型ゼオライトの細孔径が温度降下に従って縮小する特性を利用して、吸着温度を-90℃以下に下げて吸着を行う方法も提案されている（例えば特開昭56-163717号公報参照）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の各方法には、次に記すような問題点がある。

【0008】まず、MSCを用いる方法は、簡単なプロセスで窒素を濃縮することができる反面、MSC自体の価格が高いという欠点がある。すなわち、4Å程度の細孔を均一に発達させるため、種々の方法、例えばプラスチックを熱分解・炭化する方法や、活性炭上で炭化水素を熱分解させて炭素を蒸着させる方法、活性炭を1000℃以上の高温で熱収縮させる方法などが考えられ、いくつか実用化されている（例えば特公昭52-18675号公報参照）が、原料が高価であったり、工程が複雑であったりするために、MSC価格の低減は困難とされている。

【0009】一方、ゼオライトを用いて窒素を優先的に吸着する方法は、非吸着性の酸素の回収には広く利用されているが、優先的に吸着される窒素を回収するには、以下の理由で不都合が伴うことになる。

3

【0010】まず、このゼオライトを用いる方法では、吸着剤が親水性であるため、予め脱湿及び脱二酸化炭素を行っておく必要があるが、ここで、非吸着性の酸素を回収する場合には、吸着成分である窒素を廃棄すればよいので、同一吸着塔内の前部で脱湿及び脱二酸化炭素を、後部で窒素吸着をそれぞれ行い、脱着を吸着時と反対方向に行わせればよいことになる。従って、この場合には単一の吸着塔に複合的な機能をもたせることが可能である。例えば、水の吸着は、その脱着の容易な活性アルミナ等の他吸着剤で行わせ、二酸化炭素の吸着は、窒素と同様にゼオライトで行わせればよく、より具体的には、ゼオライト層の入口側を二酸化炭素の吸着に、出口側を窒素の吸着に用いるようにすればよい。

【0011】ところが、この方法において、吸着成分である窒素を回収する場合には、上記のように単一の吸着塔を用いると、脱着時に水や二酸化炭素が混入して製品ガスの純度が下がってしまうため、適用は極めて困難となる。従って、この方法で窒素を回収するには、脱湿及び脱二酸化炭素用のPSA装置と窒素吸着用のPSA装置とを別個に構成した上で両者を接続しなければならず（例えば川井利長編、圧カスイング吸着塔技術集成179頁～183頁、工業技術会（1986）参照）、プロセスが複雑化することになり、特に小規模の実施では十分な経済性が得られにくい欠点がある。また、この方法では減圧時に製品を回収するため、各弁の僅かな内部漏れによっても富酸素ガスが製品ガス中に混入し易く、これによって製品純度が著しく低下するおそれがある。

【0012】これに対し、ゼオライトによって低温環境下で酸素を優先的に吸着させる方法では、窒素が非吸着成分となるため、吸着工程で濃縮窒素を回収することができ、よって、上記のように窒素を吸着する方法における不都合は発生しない。しかしながら、この方法では、酸素を優先的に吸着させるために吸着塔を低温状態に維持しなければならず、その冷却コストが経済性を損ねる要因となる。しかも、この方法では、予め脱湿を十分にしておかないと吸着塔内で水分が凍結するので、この方法においても、結局、上記酸素吸着用吸着塔とは別に脱湿用の吸着塔を設置しなければならず、単一の吸着塔で全処理を行うことはできない。

【0013】本発明は、このような事情に鑑み、簡単なPSA法を用いて、高純度窒素を安価に得ることができる窒素濃縮方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、後述のように、A型ゼオライトについて研究を重ねた結果、このA型ゼオライトのうち、乾燥状態にあるA型ゼオライトであって、交換性陽イオンとしてナトリウム及びリチウムを含み、かつ両イオンの合計量に対するリチウムイオンの存在比が55モル%以上75モル%以下（特に好ま

(3)

特開平5-184850

4

しくは65モル%以上70モル%以下)であるゼオライトによると、窒素と酸素の間に著しい吸着速度差が生じ、酸素を優先的に吸着させることが可能となることを見出し、本発明に至った。

【0015】すなわち、本発明は、窒素及び酸素を含む混合ガスを、大気圧以上の吸着圧力で、かつ40℃以下の吸着温度で、酸素を優先的に吸着する吸着剤に流し、残りの濃縮窒素を製品ガスとして取り出す吸着工程と、上記製品ガス中の酸素濃度が許容値を上回る前に上記吸着工程を打切り、吸着塔内圧力を上記吸着圧力以下の圧力まで下げて、上記吸着塔から元のガスよりも酸素濃度の高いガスを脱着させ排気することにより上記吸着剤を再生する再生工程とを繰り返す窒素濃縮方法であって、上記吸着剤として、A型ゼオライトであって、交換性陽イオンとしてナトリウム及びリチウムを含み、かつ両イオンの合計量に対するリチウムイオンの存在比が55モル%以上75モル%以下であるものを用いるものである。

【0016】

【作用】上記構成によれば、吸着工程において所定の時間が経過するまでは、混合ガス中の酸素が吸着剤に優先的に吸着されるため、この工程において非吸着成分である窒素を濃縮状態で取り出すことができる。そして、この吸着工程において酸素濃度が所定値を上回った時点で脱着工程を実行することにより、上記吸着剤の再生を行うことができる。

【0017】

【実施例】

A. 実験その1

MS4A粒子（ユニオン昭和社製商品）を0.1mol/l（リットル）の濃度の塩化リチウム水溶液中に浸漬し、温度を80℃に保持して攪拌することにより、上記MS4A中のナトリウムイオンをリチウムイオンと交換させ、毎日、溶液を新液に交換して浸漬日数を種々変えることにより、互いにイオン交換率 η の異なる複数のA型ゼオライトを作成した。なお、ここでイオン交換率 η とは、ナトリウムイオン及びリチウムイオン中のリチウムイオンの占める割合をモル%で表した交換度合をいう。

【0018】そして、上記A型ゼオライトを吸着塔内に25cmの高さまで充填し、この吸着塔に、エタノールを0.5%含む窒素ガスと、メタノールを0.5%含む窒素ガスとをそれぞれ温度25℃及び空塔線速度25cm/sの条件でそれぞれ流し、出口濃度の変化をガスクロマトグラフィにより測定した。この実験において測定された各破過時間（出口アルコール濃度がそれぞれ0.025%に達するまでの時間）を次の表1に示す。

【0019】

【表1】

(4)

特開平5-184850

5

6

イオン交換率 (%)	エタノール 破過時間 (H)	メタノール 破過時間 (H)
0	2.0	3.2
30	1.8	未測定
38	0.70	未測定
46	0.38	3.0
55	0.30	2.9
67	0.20	2.9
71	0.20	2.5
74	0.30	2.8
83	0.77	2.5
90	1.1	2.8
*	0.10	0.10

(注) 表中「*」は、不活性アルミナボールを
同一高さに充填したときのアルコールの
破過時間であり、試験装置内におけるガ
スの流れを示す。

【0020】この測定結果を見ると、イオン交換率が55～75モル%に達するまでは、エタノールの破過時間が徐々に早まり、細孔径が減少していくことが分かる。また、イオン交換率が55～75モル%の範囲、特に65～70モル%の範囲のA型ゼオライトではエタノールの破過が最も速く、非吸着性の不活性アルミナボールを用いた場合とほとんど変わらないので、吸着開始とほぼ同時にエタノールが破過したと考えられ、このため、この範囲のA型ゼオライトに対してエタノールはほとんど吸着されないと考えられる。そして、イオン交換率がさらに増大すると破過時間は逆に遅くなり、このことから細孔径が逆に拡大傾向にあることが分かる。

【0021】これに対し、メタノールの吸着特性は、イオン交換率が変化してもほとんど変化していない。従って、イオン交換率 η が55モル%～75モル%のA型ゼオライトの細孔径は、エタノールの分子径(4Å)よりも僅かに小さな3.8～3.9Å程度であると推定され、酸素の分子径(3.46Å)や窒素の分子径(3.64Å)よりも大きいと考えられる。しかしながら、次の実験により、上記の微妙な細孔径の違いが、常温における酸素及び窒素の吸着速度に大きく影響をすることを見出し、細孔径が最も小さくなるイオン交換率 η において、吸着速度が特に大きくなることを確認することができた。

【0022】B. 実験その2

前記方法に従って、NaA型ゼオライトを出発物質として作成したリチウムイオン部分交換ゼオライトを、吸着天秤上に約0.1g置き、350℃で4hr真空排気して乾燥させた後、純酸素あるいは純窒素を一定の圧力で系内に供給し、25℃の温度環境下で天秤上の重量の経時変化を測定した。その結果を図2、3に示す。

【0023】これらの図に示されるように、窒素と酸素の吸着速度差は、イオン交換率 η が65モル%～67モル%の場合にピークを迎えている。従って、実際に細孔径が最も小さくなるイオン交換率 η は、ゼオライト結晶の単位セル内にある12個のナトリウムイオンのうちの8個がリチウムイオンに交換された時のイオン交換率、すなわち67モル%であると考えられる。

【0024】これに対し、9個以上のイオンが交換されると(すなわちイオン交換率 η が75%を超えると)、分子ふるい性に直接影響する酸素8員環付近のナトリウムイオンが、それよりも小さなリチウムイオンに交換され始めるため、細孔径が増加に転じ、分離性が低下することとなる。実際、イオン交換率 η が76%の場合と90%の場合とでは、分離性に極めて大きな差が見られる。従って、本発明の効果を得るためには、イオン交換率 η が75モル%以下のA型ゼオライトを用いることが必要であるといえる。

(5)

特開平5-184850

7

【0025】一方、イオン交換率 η が67%未満の範囲では、イオン交換率 η が大きくなるほど、窒素と酸素の吸着速度差が次第に大きくなって両者の分離性が向上しており、細孔径は次第に縮小していると考えられる。ここで、イオン交換率 η が55モル%に達すると、イオン交換率 η の上限である75モル%の場合と同等の分離性が得られるため、結局、イオン交換率 η が55%以上、75%以下のA型ゼオライトを用いることにより、本発明の効果が得られるといえる。

【0026】また、上記のように、イオン交換率 η が67モル%の場合に最も良好な分離性が得られると考えられるが、実際のイオン交換の精度も考慮すると、最適範囲は65~70モル%であるといえる。

【0027】なお、前述のとおり、吸着剤の温度が上がるとその細孔径が徐々に大きくなるため、好適なイオン交換率の範囲にあっても良好な分離性は得られなくなる。実際に、運転温度を変えて上記と同様の実験を行ったところ、40℃を超えると製品ガス中の不純酸素濃度を1.0%以下にすることが困難であることが判明した。従って、本発明では40℃以下で吸着工程を行うことが必要である。また、吸着容量及び予め除去される凝縮水の量は、温度上昇につれて増加するので、酸素の吸着速度の低下が問題にならない範囲で吸着温度を下げるのが好ましく、具体的には、25℃程度に冷却することが好ましい。この温度の冷却水は容易に得られ、また温度上昇による上記不都合も生じないからである。

【0028】実験その3

上記のように、最も分離性に優れているイオン交換率67モル%のゼオライトを吸着塔に充填して、本発明方法に基づき、空気中の窒素を分離する実験を行った。

【0029】その装置を図1に示す。この装置は、1塔式PSA装置であり、このPSA装置において、次に示す吸着工程と、再生工程とが繰り返される。

【0030】1) 吸着工程

図1において、空気取り入れ口1より導入された原料空気は、圧縮器2、及び減圧弁3で一定圧力(5kg/cm²g)に圧縮された後、冷却器4において冷却水5により25℃に保持され、これにより発生した凝縮水がドレンセパレータ6で除去される(脱湿)。その後、質量流量制御計7を経た原料ガスは、電磁弁9を経て吸着塔11に入る。

【0031】この吸着塔11は、内径43mmの鋼製容器であり、活性アルミナ(ローヌブーラン社製A2-5)、NaX型ゼオライト(東ソー社製F-9)、リチウムイオン部分交換NaA型ゼオライト(東ソー社製A-4の交換性ナトリウムイオンの67モル%をリチウムイオンで交換)が、この順に、それぞれ30cm、5cm、50cm積層されている。これら吸着剤の順に、空気中の水、二酸化炭素、酸素がそれぞれ吸着除去され、これにより濃縮された窒素は、吸着塔11から逆止弁13を経

8

て、一旦貯槽15に入る。この貯槽15には、酸素計が取り付けられており、製品ガスの純度が測定される。製品ガスは、電磁弁16及び背圧弁17を経て、製品取り出し口18より放出される。

【0032】2) 再生工程

上記吸着工程において、貯槽15の酸素計により測定される酸素濃度が一定値に達すると、再生工程に切換えられる。具体的には、電磁弁9、16が閉じられ、電磁弁8が開かれると同時に、電磁弁10が開かれる。これにより、吸着塔11内圧力が大気圧まで降下し、この減圧によって、吸着剤に吸着されていた成分の一部が脱着される。さらに、吸着塔11内が大気圧に達すると電磁弁12が開かれ、質量流量制御計14を経た製品ガスがほぼ大気圧で上記吸着工程とは逆向きに吸着塔11に導入され、これにより洗浄、脱着が続行される。

【0033】なお、両工程におけるガス流量は、ともにガス空塔線速度が20cm/sになるように制御されている。

【0034】このような吸着工程及び再生工程を適当なサイクル時間で、適当な回数繰り返したところ、安定した出口酸素濃度を測定できることが判明した。具体的には、サイクル時間を5~6分とした場合に、酸素濃度が0.1~0.2%で安定し、これよりサイクル時間が長くても、あるいは短くても、製品窒素純度が低下することが判明した。

【0035】従って、本発明方法によれば、リチウムイオン部分交換A型ゼオライトを用いて、酸素を選択的に吸着させることにより、ほぼ常温の環境下で、濃縮窒素を製品として良好に得ることが可能であるといえる。また、吸着工程において製品窒素を回収するようにしているので、上記実験例のように、単一の吸着塔11内に上記A型ゼオライトとともに脱湿用の活性アルミナや脱二酸化炭素用のNaX型ゼオライトを充填しても、回収ガスの純度に影響を与えることがなく、よって、脱湿などのために特別な吸着塔を付設する場合に比べ、コストは大幅に削減される。

【0036】なお、本発明はこのような実施例に限定されるものでなく、例として次のような態様をとることも可能である。

【0037】(1) 上記例では、二酸化炭素を吸着するために、NaX型ゼオライトといった汎用的な二酸化炭素吸着剤を付設したが、本発明では、リチウムイオン部分交換ゼオライトによって窒素とともに二酸化炭素をも吸着させるようにしてもよい。いずれにしても、現在、ゼオライト利用の窒素製造装置に設置されている前処理用(すなわち水及び二酸化炭素除去用)PSA装置を省略することが可能となる。

【0038】(2) 本発明方法における圧力変動範囲は特に限定されず、例えば、大気圧よりも高い圧力で吸着工程を実行し、大気圧以下の圧力まで減圧して再生工程を

9

行ってもよいし、大気圧で吸着工程を実行し、その後大気圧を下回る圧力まで減圧して再生工程を行うようにしてもよい。

【0039】(3) 上記実験例では、図1に示すような1塔式の装置を用いているが、周知のように、2塔以上の吸着塔を並列に配せば、連続的に製品窒素を回収することが可能である。ただし、再生時において、出口部の吸着剤が水あるいは二酸化炭素で汚染されないように、再生時のガスは製品ガスと反対側から取り出すことが肝要である。

【0040】

【発明の効果】 以上のように本発明は、吸着工程と再生工程とを繰り返すPSA法を利用した窒素濃縮方法において、A型ゼオライトであって、交換性陽イオンとしてナトリウム及びリチウムを含み、かつ両イオンの合計量に対するリチウムイオンの存在比が55モル%以上75モル%以下（より好ましくは65ふた%以上70モル%以下）である吸着剤を用いることにより、上記吸着工程

(6)

特開平5-184850

10

で酸素を優先的に吸着するようにしたものであるので、例えば脱湿や脱二酸化炭素といった前処理用に特別なPSA装置を設置することなく、簡単なプロセスで、しかも常温またはこれに近い環境下で、上記吸着工程において非吸着成分である窒素の濃縮ガスを容易に回収することができる。すなわち、低コストで高純度の窒素を効率良く得ることができる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明方法を実施するための装置の一例を示すフローシートである。

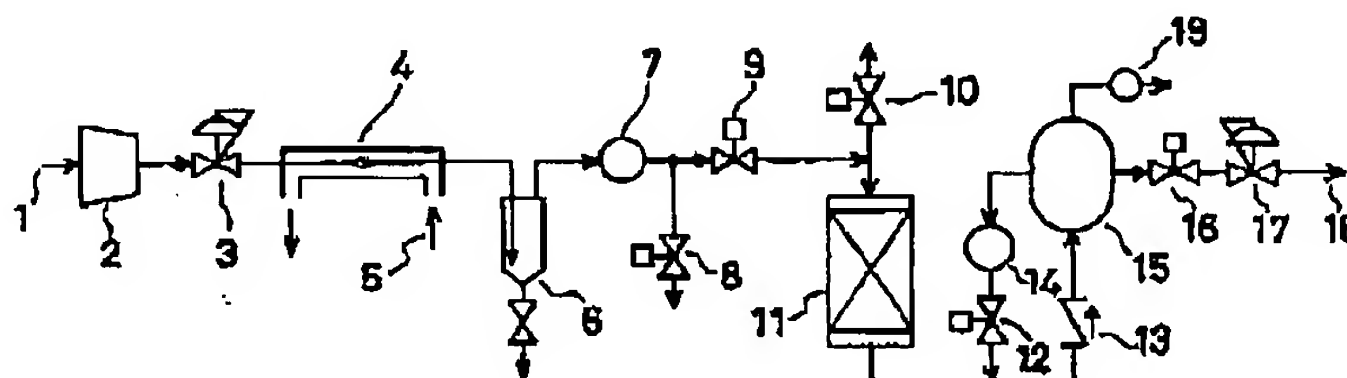
【図2】 (a) (b) (c) (d) はA型ゼオライトのイオン交換率と窒素及び酸素の吸着速度差との関係調べるための実験の測定結果を示すグラフである。

【図3】 (a) (b) (c) (d) はA型ゼオライトのイオン交換率と窒素及び酸素の吸着速度差との関係調べるための実験の測定結果を示すグラフである。

【符号の説明】

11 吸着塔

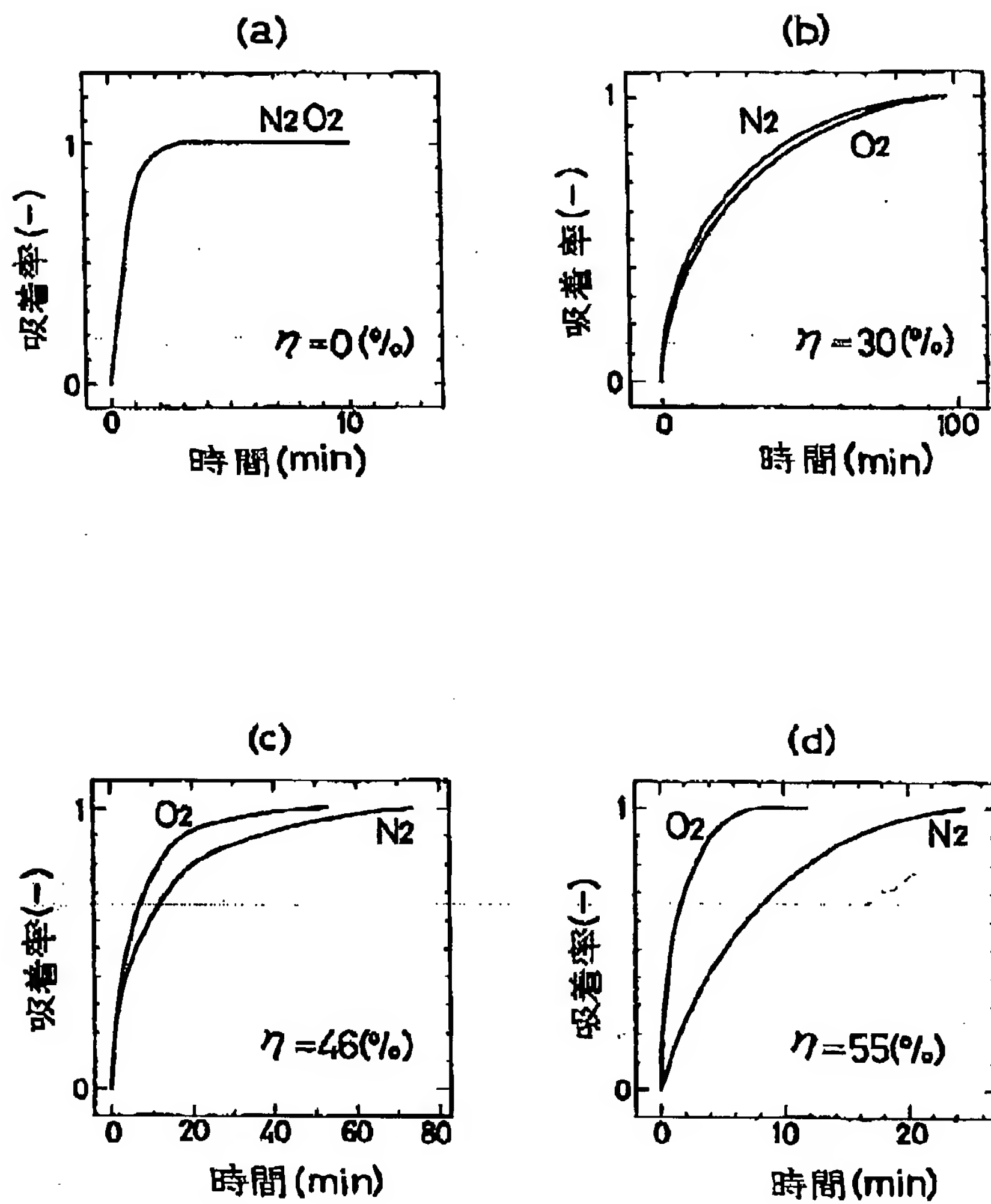
【図1】



(7)

特開平5-184850

【図2】



(8)

特開平5-184850

【図3】

